

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平1-172401

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 2/04
2/00

識別記号

MAX
MDE
105
102

庁内整理番号

7224-4J
7224-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)7月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 アクリル酸エステルの連続溶液重合方法

⑯ 特 願 昭62-317293

⑰ 出 願 昭62(1987)12月15日

⑱ 発 明 者 マーヴィン エー エ
ルヴィス

アメリカ国 カリフォルニア サンタ アナ サウス ヴ
イレッジ ウエイ 1430 ポリマー テクノロジー イン
コーポレーテド内

⑲ 発 明 者 ラリー エー テスタ

アメリカ国 カリフォルニア サンタ アナ サウス ヴ
イレッジ ウエイ 1430 ポリマー テクノロジー イン
コーポレーテド内

⑳ 出 願 人 ポリマー テクノジ
ー インコーポレーテ
ド

アメリカ国 カリフォルニア サンタ アナ サウス ヴ
イレッジ ウエイ 1430

㉑ 代 理 人 弁理士 高野 武和賀

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル酸エステルの連続溶液重合方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも40%以上の炭素数が1乃至8個のアルカノールのアクリル酸エステルよりなるモノマーを連続的に溶液重合するにあたり、

(i) モノマー、開始剤および連鎖移動剤を溶媒との混合物の形で導入し、40重量%以上の溶媒を含む重合媒体を調製すること；

(ii) 少なくとも一個以上の重合反応器中で、該重合媒体を、温度が60乃至約130℃であり、滞留時間が該モノマーの転化が全転化率の20乃至95%に達するのに十分な時間である重合条件下に維持し、粗中間重合物を生成すること；

(iii) 該粗中間重合物を抜き出し、これを最終重合反応器を含む少なくとも一個以上の後段の重合反応器に通すこと；

(iv) 該粗中間重合物を、前記最終重合反応器を含む後段の重合反応器中で攪はんし、温度が

60乃至約130℃であり、滞留時間が該重合物から前記開始剤を実質的に除去するのに十分な時間である重合条件を保ちつつ、該重合物の混和状態を維持し、かくして、溶媒、未反応モノマーおよび50重量%未満のポリマーを含む粗重合物を生成し、これを該最終重合反応器よりポンプにて抜き出すこと；

(v) 該粗重合物を脱蔵器の予熱器中で、200乃至270℃の温度に加熱し、かくして予熱された粗重合物を該予熱器より抜き出し、これを脱蔵器の移送ラインを通過させ、該脱蔵器中に予熱された重合物を噴霧し、しかる後、重合物をフラッシュして溶媒、未反応モノマーおよびオリゴマーよりなる揮発性の流れを除去すること；ならびに

(vi) 前記移送ラインならびに気化によって蒸気と液体との混合二相系を形成し得る該脱蔵器の予熱器において、粗重合物に関する圧力を液相中の初期固化を防止するのに十分なレベルに維持し、かくして、該予熱器の熱交換表面への泡状蒸皮の生成を防止し、一方、該重合物を該予熱器中

で十分に加熱して溶融ポリマーを製造し、これを該脱蔵器よりポンプにて抜き出すために必要な気化熱を供給するのに十分な量の熱量を予熱された粗重合物に与えることを特徴とする連続溶液重合方法。

(2) 該アクリル酸エステルが、メチルメタクリレートである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 該モノマーが、80乃至99%のメチルメタクリレートと1乃至20%のエチルアクリレート、メチルアクリレート又はこれらの混合物よりなる混合物である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(4) 該溶媒が、トルエンである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(5) 該溶媒が、ベンゼン、全炭素数が6乃至10のアルキルベンゼンおよびこれらの混合物よりなる群から選択される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(6) 該連鎖移動剤が、n-ドデシルメルカプタンである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

段の重合領域において、粗中間重合物へ、使用されるモノマーの5乃至約30%を添加することを含む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(13) 最終重合領域を含む少くとも1個以上の後段の重合領域において、粗中間重合物へ、使用される連鎖移動剤の5乃至約30%を添加することを含む特許請求の範囲第12項に記載の方法。

(14) 重合媒体に、該媒体あたり0.05乃至0.5重量%のパーオキシ・フリーラジカル・スクャベンジャーを添加することを含む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(15) (i) 該揮発性流れを凝縮して、該溶媒および未反応モノマーよりなる凝縮物を得ること；そして

(ii) 該凝縮物を溶媒源として第1の重合反応器にリサイクルすることを含む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(16) 溶媒、未反応モノマーおよび約50重量%未満のポリマーを含有するポリアクリル酸エステル粗重合物を脱蔵するにあたり、

(7) 該重合媒体を混合して、全重合領域にわたって熱的かつ化学的に均一なマスを形成する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(8) 第1の重合領域で生成される蒸気の一部を抜き出し、冷却し、次いで凝縮し、凝縮物を前記第1の重合領域に戻し、温度を維持する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(9) 前記第1の重合領域を真空下に置くこと、および絞り弁を介して重合領域から抜き出される蒸気を通過させることにより該重合領域の圧力を維持することを含む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(10) 該粗重合物が、該脱蔵器の予熱器で加熱された熱交換表面による間接熱交換によって加熱される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(11) 該粗重合物が、加熱時に加圧下に置かれ、加熱段階での固相の生成を防止し、かくして、熱交換表面上への固体蒸皮の生成を抑制する特許請求の範囲第10項に記載の方法。

(12) 最終重合領域を含む少くとも1個以上の後

(i) 該粗重合物を脱蔵器の予熱器中で間接熱交換により約200乃至270℃の温度に加熱すること；

(ii) 気化によって蒸気と液体との混合二相系を形成し得る該脱蔵器の予熱器において、粗重合物に関する圧力を液相中での初期固化を防止するのに十分な値に制御し、かくして、該予熱器の熱交換表面への泡状蒸皮の生成を防止し、一方、該重合物を該予熱器中で十分に加熱して溶融ポリマーを製造し、これを該脱蔵器よりポンプにて抜き出すために必要な気化熱を供給するのに十分な量の熱量を予熱された粗重合物に与えること；

(iii) 予熱された重合物を移送ラインを介して脱蔵器容器へ導き、重合物をフラッシュして溶媒、未反応モノマーおよびオリゴマーよりなる揮発性流れを生成すること；ならびに

(iv) 該脱蔵器より溶媒および未反応モノマーの含有量が1.0重量%未満である溶融ポリマーを抜き出すことを特徴とする脱蔵方法。

(17) 該揮発性流れを凝縮して、溶媒および未反

応モノマーよりなる凝縮物を含有する特許請求の範囲第16項に記載の方法。

08 該粗重合物を、該予熱器中で約220乃至260℃の温度に加熱する特許請求の範囲第16項に記載の方法。

09 該粗重合物を、噴霧分散器により微細なシート又はドロップレットの混和分散物の形で該脱蔵器中へ吹き出す特許請求の範囲第16項に記載の方法。

00 該脱蔵器を10乃至約150 mmHgの絶対圧に維持することを含有特許請求の範囲第16項に記載の方法。

01 該モノマーが、80乃至99%のメチルメタクリレートと1乃至20%のエチルアクリレート、メチルアクリレート又はこれらの混合物よりなる混合物である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

02 該溶媒が、ベンゼン、全炭素数が6乃至10のアルキルベンゼンおよびこれらの混合物よりなる群から選択される特許請求の範囲第16項

従来方法の目的とするところは、不均化によるよりもむしろフリーラジカル・カップリングによる連鎖停止を起こすことであつた。これは、n-ドデシルメルカプタンに代表されるアルキルメルカプタン等の連鎖移動剤の特定量を重合領域へ配合することにより達成される。しかしながら、アルキルメルカプタンに対するフリーラジカル・カップリングによる連鎖停止は、重合を再開始し得るメルカプタン・フリーラジカルを生成することになり、その結果、メルカプタン末端基を有するポリマー鎖を生じることになる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

一般に、ポリメチルメタクリレートは、モノマーの溶液又はバルク重合の難さのために、懸濁重合により製造される。塊重合の適用を制限する主な問題点の1つとして、重合物がゲル条件に達した場合、代表的には、固形分濃度が、通常の30乃至約40重量%の値を超えた場合、重合の制御が不能になることが挙げられる。溶液重合は、上述の欠点はないものの、従来の研究では、粗重

に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アクリル酸エステル、特にメチルメタクリレートの連続溶液重合方法に関する。

〔従来の技術〕

メチルメタクリレートの重合に関する問題点の1つとして、粗重合物がポリマー固形分濃度の臨界点を越した場合、重合の制御が不能になることが経験上挙げられる。このため、従来の重合方法では、バルク重合を避けてきたし、現在市販されているポリメチルメタクリレートの多くは、懸濁重合により製造されている。

一般に、メチルメタクリレートは、メチルアクリレートやエチルアクリレートのような共重合可能なモノマー（コモノマー）の特定量と共重合する。これらのコモノマーは、ポリマーを安定化し、特に、ポリマー連鎖を不飽和炭素原子で停止する場合に生じる解重合に対して安定化する。後者は、不均化による停止の結果であり、それ故、

合物から多量の溶媒を脱蔵（devolatilization）するための効果的な方法や装置の開発には至っていない。その代り、懸濁又はブロック重合或いは他の方法が採用されるものの、これらの何れの場合にも、効率および/又は生成物の均一性に欠ける。溶媒が粗重合物中に存在する場合、脱蔵に際して激しい発泡を生じ、この発泡が効果的な熱移動および脱蔵を妨げる。さらに、ポリマーは、約270℃を超える温度で熱移動表面に接触すると、容易に変色してしまふ。これらの特性が効果的な熱移動を妨害し、それ故、メチルメタクリレートのようなアクリル酸エステルの連続溶液重合の工業化を妨げてきた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、メチルメタクリレートの連続的塊重合方法、特にエチルアクリレートやメチルアクリレートのようなコモノマーの特定量の存在下における重合方法に関する。重合は、複数の段階により実施され、重合の大部分は、前段で行われ、重合の完結および残留する開始剤および/又は改

質剤の除去は、後段で行われ、また、重合は、最終生成物の性状を高揚する連鎖移動剤の存在下に実施され、これらの添加剤が全ての段階で導入されることが好ましい。最終段階からの粗重合物は、脱蔵区域中の予熱器に移送され、液相を維持し、且つ加熱装置の熱移動表面への固体状の泡状蒸皮(foam encrustations)の生成を抑制するのに十分な圧力を保ちつつ加熱される。粗重合物は、予熱器内で十分に加熱され、溶媒、未反応モノマーおよび低沸点ポリマー生成物を効果的に脱蔵するのに必要な気化熱を供給する。かくして予熱された粗重合物は、脱蔵領域に移され、そこでは、溶媒、未反応モノマーおよび低分子量ポリマーをポリマー生成物からフラッシュするために、減圧下に置かれる。気化された溶媒およびモノマーから不純物を除去した後、冷却し、凝縮し、次いで連続法の基に第1の反応段階へリサイクルされる。かくして、リサイクル溶媒とモノマーの循環ループが完成する。本発明方法に使用されるメチルアクリレート又はエチルアクリレート・コモノマー

特に、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、又はステアリルアクリレート単体、もしくはこれらの混合物のような炭素数1乃至約18のアルカノール又はハロゲン置換アルカノールのアクリル酸又はメタクリル酸エステルを重合してホモポリマー又はコポリマーを製造することに関する。1乃至約60重量%の量で含有し得る他のコモノマーとしては、アクリロニトリル、スチレン、無水マレイン酸、 α -メチルスチレンおよびこれらの混合物が例示される。

粗重合物の粘度が、重合の制御が不能となる値以上に上昇するのを防ぐため、重合は、適当な溶媒の存在下に行われる。これは、通常固形分含有量として表示され、適当な溶媒を使用することにより、粗重合物の固形分含有量は、50重量%未満、好ましくは40重量%未満に維持される。

と連鎖移動添加剤。本部分、例えば75%は、メチルメタクリレート・フィードとともに第1の段階に導入される。後段における重合が、熱安定性や熱変形温度のような秀れた性質を持つ均一な共重合体の生成の助けとなる条件で進行するように、残りの量のものは、重合の後段で導入される。

好ましくは、重合は、連続撹はん槽型反応器(CSTR)中で、十分な撹はん下に行われ、各反応器で均一な反応マスを与える。重合による発熱は、好ましくは、還流冷却により除去される。この目的のために、反応器は、精密に制御された圧力下に維持され、重合反応マスの沸とうを維持する。蒸気は、反応器より抜き出され、冷却され、凝縮され、しかる後、還流流れとして戻される。この重合方法は、温度のような重合条件の精密な制御を可能とし、又、比較的狭い分子量分布内での所望の分子量を有する生成物の製造を可能ならしめる。

〔作用〕

本発明は、アクリルモノマーの重合に関する。

この目的のために、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロデカンやイソオクタン、又はこれらの混合物、例えば、ナフサ等の飽和炭化水素や芳香族炭化水素のような全ての低沸点溶媒を使用することができる。一般には、大気圧下の沸点が約40乃至約225℃、好ましくは約60乃至約150℃である溶媒が有用である。リサイクルされるモノマーと溶媒との混合物の中間的分別の必要性を回避するためには、例えば、メチルメタクリレートのような主成分モノマーの沸点に近似した沸点を有する溶媒を使用することが好ましい。かかる溶媒が近似した沸点を有する場合、それらの混合物は、狭い沸点範囲を有することになり、リサイクルされる混合物への不純物の混入の機会が低減されることになる。

また、末端に不飽和炭素を有するポリマー連鎖の濃度を低減するために、重合をフリーラジカル連鎖移動剤の存在下で行うことが好ましい。この目的のために、フリーラジカル連鎖移動剤が用

いられる。有用なフリーラジカル連鎖移動剤としては、ポリマー連鎖上に水素原子を放出する化合物が挙げられる。これらは、重合を飽和炭素末端基で停止し、重合を再開又は別のフリーラジカルと結合して安定した副生成物を生成し得るようなフリーラジカルを形成する。連鎖移動剤の具体例としては、例えば、アミルメルカプタン、ヘプチルメルカプタン、イソオクタチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ノドデシルメルカプタン、フェニルエチルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタン等の炭素数が約5乃至約18のアルキル又はアリールアルキルメルカプタンのような硫黄化合物が挙げられる。

連鎖移動剤の他の例としては、フリーラジカルを安定化するような構造を有する化合物で、炭素数が6乃至約18の芳香族炭化水素や、炭素数が1乃至約18のハロゲン、アミノ又はイミド置換アルカン又は芳香族化合物が挙げられる。芳香族炭化水素の例としては、ベンゼンならびにトルエン、エチルベンゼン、キシレン、プロピルベン

ゼン、イソブチルベンゼン、イソプロピルトルエン、ジイソプロピルベンゼン、トリエチルベンゼン等の C_1-C_6 のアルキル置換ベンゼンが挙げられる。また、置換炭化水素の例としては、例えば、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジフルオロプロパン、フルオロジクロロプロタン、ジクロロイソペンタン、プロモシクロヘキサン、メチルアミン、イソプロピルアミン、1-ブチルアミン、ドデシルアミン、2,4-ジアミノオクタジエン、シクロペンチンアミン、メチルシクロヘキシルアミン、アニリン、ビリジリデン、ビペロジン、ビリジン、ジメチルスルホキシド等の炭素数が1乃至約18であり、1乃至約6個のハロゲン原子、アミノ基又はイミド基を有する化合物を挙げることができる。

連鎖移動剤の特に有用な選択としては、例えば、60乃至約150℃の低沸点を有するものである。これは、かかる化合物が、溶媒としての機能も兼ね備えるからである。そして、このような化合物は、単独又は前記溶媒の何れかとの組合せで用い

ることができる。


使用される連鎖移動剤の濃度は、選択される個々の化合物によって異なる。硫黄化合物やメルカプタン類は、モノマーとコモノマーのフィード混合物に対して、約0.1乃至約1.0重量%、好ましくは約0.2乃至0.3重量%の濃度で用いられる。一方、アルキルベンゼン類の場合、特に上記のものに較べて大過剰の割合で用いられる。これは、アルキルベンゼン類が、本発明方法において、溶媒としての機能を兼ね備えるからであり、これらは、単独又は他の溶媒との混合物として用いられる。

仕上げ加工されるポリマーの衝撃強度を向上するために、2乃至50重量%の濃度で改質剤を含有することもできる。これらは、エチレン-プロピレンジエチレン共重合体(EPDM)、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタンやエチレン-プロピレン共重合体ゴム(ETR)のようなエラストマーである。これらの改質剤は、好ましくは重合領域に添加することにより、仕上げ加工されるポリマーに含有することができる。


また、改質剤は、本発明方法による生成物の仕上げ段階で、熔融ポリマー又は粗重合物中に配合することもできる。

本発明は、好ましくはエチルアクリレートやメチルアクリレートのようなコモノマーの特定量(すなわち、共重合体に対して0.1乃至約1.2重量%、好ましくは1乃至約6重量%)の存在下に行われるメチルメタクリレートの重合に特に適している。

前記モノマー類の重合は、フリーラジカル開始剤により開始される。この目的のためには、数多くのフリーラジカル前駆体を開始剤として使用することができる。有用な開始剤の例としては、ジベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,2'-アゾ(ビス)イソブチルニトリル、2,2'-アゾビス(ジメチルバレロニトリル)、ジエチルパーオキシド、ジステアシルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジ(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジアセチルパーオキシド、1-ブチルパーベンゾエート、1-アミルパーオ

クトエート、1,1-ジ(1-ルパーオキシ)シクロヘキササン、ジ(1-ブチル)パーオキシド、ジクミルパーオキシド等が挙げられる。これらの中でも、2,2'-アゾ(ビス)イソブチルニトリルが好ましい。開始剤は、モノマーフィード混合物中、約0.01乃至1.0重量%、好ましくは約0.03乃至0.5重量%、より好ましくは0.07乃至0.10重量%の濃度で用いることができる。

本発明方法に使用し得る他の添加剤としては、オキシ基を含むポリマーの生成を排除するようなパーオキシ・フリーラジカル・スクベンジャーを挙げることができる。オキシ基を含むポリマーが相当量存在すると、かかるポリマーは、耐候性や耐熱性において劣り、容易に変色してしまうことから好ましくない。オキシ置換ポリマーの混入は、添加剤として特定量のパーオキシ・フリーラジカル前駆体を使用することにより排除することができる。その例としては、ヒンダードフェノール酸化防止剤、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメ

ート)]メタン、ジエチレンビス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート、1,6-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート、ジ-1-ブチル-p-クレゾール、オクタデシル3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-1-ブチルフェノール)および3-メチル-6-1-ブチルフェノールとクロトンアルデヒドの(3:1)縮合物が挙げられる。

なかでも、オクタデシル3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートとトリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートは、重合を疎外しないことから好ましい添加剤である。これらのパーオキシ・フリーラジカル・スクベンジャーは、モノマーフィード混合物を基準として、約0.01乃至約0.5重量%、好ましくは0.1乃至約

0.2重量%の濃度で用いられる。

〔実施例〕

次に、本発明による実施例を第1図に示すフローに基づき説明する。

本発明方法は、2個ないしそれ以上の連続はん槽型反応器(以下、単に反応器と称す。)10、20中で実施される。各反応は、上置きされた挽はん翼駆動モーター装置12,22から延びる、中央に配置された挽はん翼シャフト11,21を備えたスチール製の容器により構成される。各挽はん翼シャフトは、符号11のものを例にとると、完全に放射状である(すなわち、軸方向ビッチを持たない)か、或いは、挽はん翼ブレード14の側面図に示すような、例えば約5乃至約45°の軸方向ビッチを有する複数の放射状ブレード13より形成される1個ないしはそれ以上の挽はん翼を支持する。挽はん翼は、重合媒体を混合するものであり、これにより各反応器内で均一のマス形成する。

各反応器は、好ましくは底面に、市販のポリ

マー用ギャポンプのような、緊密に連動するギャポンプ15,25へ直接通じる抜き出しノズルを備える。また、各反応器は、重合性反応物を導入するための入口ライン17,27を設ける。主に溶媒よりなるリサイクル混合物は、溶媒リサイクルライン30を介して導入され、メチルメタクリレートならびに特定のモノマー、連鎖移動剤、パーオキシド・フリーラジカル・スクベンジャー等よりなるフレッシュなフィード混合物は、ライン32を介して導入される。

粗重合物は、第1の反応器10から、ポリマー用ギャポンプ15および移送ライン34を介して第2の反応器20に移送される。モノマーの追加分ならびに、必要に応じての連鎖移動剤の追加分は、遅延追加ライン36を介して反応器20に導入される。

重合の発熱は、還流冷却により反応器10、20より除去される。この目的のために、反応器10、20は、完全に密閉され、所定の圧力に維持される。減圧が必要な場合には、通常、符号40

で示されるような真空装置が用いられる。各反応器は、シェル・チューブ型コンデンサー50, 51に通じる蒸気抜き出しライン18, 28を設ける。冷却水は、ライン54, 56を介してこれらのコンデンサーに供給され、凝縮された還流液体は、還流ライン58, 59を介してそれぞれの反応器に供給される。

熱交換器50, 51は、圧力制御弁61, 63を備えた蒸気ライン60, 62によって圧力制御装置に連結される。これらの弁は、各反応器を所定の圧力に維持する適当な圧力制御器により制御され、かくして、それぞれの反応器10, 20の圧力を精密に制御し、各反応器内の厳密な温度制御を行う。實際上、第1および第2の反応器内の温度は、0.5℃の許容範囲で制御され、各反応器内で製造されるポリマーの分子量および分子量分布を非常に厳密に制御する。

前記の如く、重合の大部分は、第1の反応器10内で行われる。代表的には、本発明方法におけるモノマーの転化率の20乃至95%、好ましくは

50%が、ライン36を介して第2の反応器に導入される。この第2の反応器20の温度範囲も、約60乃至約130℃の範囲である。

第2の反応器20より抜き出された粗重合物は、ポリマー用ポンプ25により移送ライン38を介して脱蔵器の予熱器70に送られる。好ましくは、粗重合物は、シェル・チューブ型の熱交換器の管を通過させ、ライン71を介して交換器のシェル側に導入される熱油のような加熱流体による熱移動によって、交換器内で220乃至260℃の範囲の温度に加熱される。熱交換器70で加熱された粗重合物は、移送ライン39を介して脱蔵器区域内のフラッシュ容器76に移送される。移送ライン39は、ポリマー用ギャポンプ25の抜き出し圧力に感応する背圧制御弁72を設ける。粗重合物に関して維持される圧力は、液体と蒸気の混合二相系を維持するのに十分なものである。實際上、溶媒の本質的部分は、予熱器70内で液相中に維持され、かくして、熱交換器表面上への泡状蒸気の生成を抑制し、脱蔵器の予熱器内での十

くは65乃至95%は、第1の反応器内で達成される。一般に、反応器内の温度は、60乃至約130℃であり、特殊な目的での温度は、最終のポリマー生成物に望まれる分子量ならびに他の物性に基づいて選択される。

第2の反応器は、重合を完結し、粗重合物から、残留物や未消費の開始剤を除去すべく機能する。これは、実質的に全量の開始剤を消費するように、滞留時間を延長することにより達成される。最終ポリマーの最適な性状を得るためには、エチルアクリレートやメチルアクリレートのようなモノマーの追加分を、第1の反応器10から移送された粗重合物といっしょに第2の反応器に導入する。本発明方法に用いられる全モノマーの約5乃至約50%、好ましくは約25%が、ライン36を介して第2の反応器20に導入される。前記の如く、例えば、ノードデシルメルカプタンのような連鎖移動添加剤の追加分も、第2の反応器20に導入される。本発明方法に用いられる全連鎖移動剤の約5乃至約50%、好ましくは約25

分の熱移動を可能ならしめる。熱交換器内で過度の気化が起れば、粗ポリマーは、その融点以下の温度に冷却されることになり、その結果、速かに熱交換器表面への泡状蒸気の生成を行う固体相の生成をもたらすことになる。これは、予熱器70内の粗重合物に関する背圧を十分に維持することにより防止することができる。

モノマー、モノマーおよび溶媒の組合せによりなる粗重合物にとって必要な背圧は、粗重合物のサンプルを、本質的な気化を防止するようにサンプルに対して十分な圧力を適用しながら、実験室用圧力ポンプ中で予熱器への入口温度に加熱することにより実験的に決定することができる。液相の状態を観察しつつ、サンプルは徐々に圧抜きされ、初期固化が起る圧力が決定される。この圧力は、予熱器70への入口で維持する最小圧力である。

粗重合物の加熱にあたっては、約270℃を超えないように注意を払わねばならない。これは、これ以上の温度になると、生成物が変色してしま

りからである。しかしなが、脱蔵を効率よく行うためには、粗重合物の加熱は、約240乃至250℃で行う。従って、効率のよい操作と変色ポリマーを生成してしまう操作との間の温度範囲は、非常に狭いものである。

粗重合物は、脱蔵器容器76中にフラッシュされるが、この脱蔵器容器76は、仕上げ加工されるポリマー生成物から、溶媒、未反応モノマー、モノマーおよび低沸点ポリマー副生成物のほぼ全部をストリップするのに十分なように減圧下に維持される。効果的な脱蔵のためには、微細シートやドロップレットへの重合物の緊密な分散を可能にする噴霧分散器78を使用することが好ましい。代表的には、脱蔵器は、10乃至約150 mmHg、好ましくは約50 mmHgの絶対圧に保たれる。蒸気は、容器76の九天井に設けられたノズルを介して除去され、ライン80を經由してリサイクル蒸留器81に送られる。このリサイクル蒸留器81は、2個の充てん部83, 85とその下方に位置するリボイラー87を有するカラムから

マーおよび溶媒の残留量が約1.0重量%未満、好ましくは0.1重量%未満である仕上げ加工されるポリマーは、ポリマー用ポンプ75により脱蔵器容器76の底部より抜き出され、仕上げ処理に移される。仕上げ処理においては、ポリマーは、ライン89により噴射ノズル88を介して導入される添加剤と配合され、連続し、且つ相反する湾曲した固定ブレードを複数個有する市販の静的混合機90にて混和される。前記弾性改質剤は、この時点で添加することができる。或いは、紫外線安定剤、酸化防止剤、内部潤滑剤/加工助剤、熱安定剤、染料/螢光増白剤および可塑剤のような他の添加剤は、通常用いられる濃度で添加することができる。ポリマーは、スクリーン92を通してその粒状不純物を除去し、次に、ダイス94により複数の溶融ポリマーのストランドとして押し出される。押し出されたポリマーストランドは、水浴96で固化される。固化されたポリマーは、次に水ストリッパー98に導かれ、ここで残留水分を除去し、ポリマーストランド100として冷却され

なる。熱蒸気は、段充てん部85の下方から導入され、ライン86, 91からリサイクルされる凝縮物と接触することにより部分凝縮する。ライン86を介して還流される凝縮物の割合は、弁79により制御され、リボイラー87中で予め選定された液レベルを維持する。溶媒、ある種のモノマーおよび低沸点ポリマー生成物は、リボイラー内に蒸発され、これらのブリード・ストリームは、符号93の位置で除去される。

リサイクル蒸留器81からの蒸気は、ライン95を介してリフラックスコンデンサー82に送られる。リフラックスコンデンサー82は、シェル・チューブ型熱交換器で、溶媒蒸気は、リフラックス・アキュムレータ容器84内で凝縮、補集される。非凝縮物は、ライン97により制御弁99を介して真空装置40に送られる。凝縮した溶媒の一部は、ライン86を介して還流物としてリサイクル蒸留器に戻される。一方、残部は、ライン30を介してプロセスにリサイクルされ、かくして、プロセスの溶媒ループが完結する。モノ

る。ポリマーストランド100は、ペレット化ステーション102に移され、ここで、押し出し成形装置や射出成形装置のようなプラスチック成形装置への使用に適したペレット104に加工される。

以上、本発明を、その好ましい実施様態に基づき説明したが、本発明は、かかる好ましい実施様態に係る開示事項のみに限定されるものではない。むしろ、本発明は、前記の特許請求の範囲の項に述べた手段、方法およびこれらの明らかなる均等物の範囲によって定義されるべきものである。

〔発明の効果〕

上述の如く、本発明方法では、アクリル酸エステル、特にメチルメタクリレートの連続溶液重合を多量の溶媒の存在下、モノマーフィードをリサイクル溶媒の連続ループに導入し、重合生成物を抜き出すことにより実施する。そして、重合は、多段、好ましくは二段の方式で行われるが、第1段においては、バルク重合を実施し、最終段では、開始剤や他の重合改質剤の除去を行い、粗重合物を生成し、これをさらに脱蔵するものである。メ

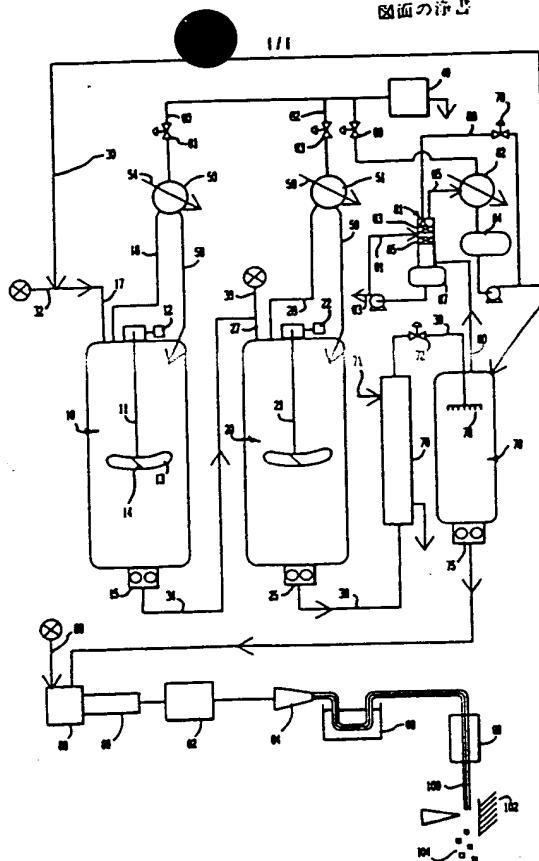
図面の添付

チルアクリレートやエチルアクリレート等のモノマーを重合の最終段階で添加することにより、生成物の秀れた熱安定性や最適熱変形温度を達成することができる。さらに、ロードデシルメルカプタンのような連鎖移動剤の一部を重合の最終段階で添加することにより、生成物の品質が向上する。粗重合物は、フラッシュ領域で予熱され、脱蔵され、また、該粗重合物に関しては、十分な圧力が維持されることにより、脱蔵器の予熱器の熱交換表面ならびに移送ライン表面への泡状蒸気の生成を防止することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法の概略を説明するフローを示す。

代理人 弁理士 高野 武和 賀



手続補正書(方式)

昭和63年1月28日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示 昭和62年特許願第317293号
2. 発明の名称

適
アクリル酸エステルの連続溶液重合
方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ国 カリフォルニア サンタ アナ
サウス ヴィレッジ ウェイ 1430

名称 ポリマー テクノロジー インコーポレーテド

4. 代理人

住所 〒170 東京都豊島区東池袋1丁目28番1号
グローリア初穂池袋708号
電話 (988) 7423

氏名 (7404) 弁理士 高野 武和 賀

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

- (1) 願書の「4.特許出願人」の欄
(2) 正式図面
(3) 委任状(訳文付)